

NOVEL BROMINATED PHTHALIC ACID ALLYL ESTER

Patent number: JP61050944
Publication date: 1986-03-13
Inventor: UCHIDA KINGO; others: 02
Applicant: AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL
Classification:
 - international: C07C69/83; C07C69/96
 - european:
Application number: JP19840173791 19840820
Priority number(s):

View patent family

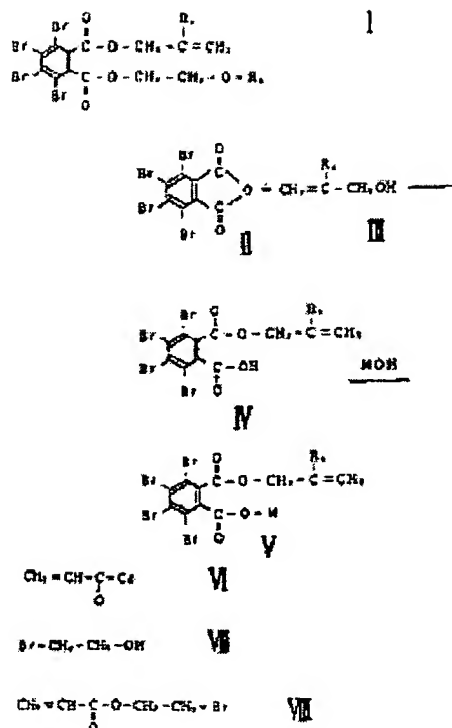
Abstract of JP61050944

NEW MATERIAL: A compound shown by the formula I [R₁ is H, or CH₃; R₂ is (meth)acryloyl, or allyloxycarbonyl].

EXAMPLE: 3,4,5,6-Tetrabromophthalic acid allyl, 2-acryloyloxyethyl ester.

USE: A raw material for producing an optical plastic having high refractive index useful as a material for lens, prism, optical wave guide, and various optical elements. Since the titled compound is colorless liquid or low-melting compounds, it is conveniently cast into a mold or blended with a copolymerizing agent. Since its polymerization can be started from a low temperature, no strain is left in a polymer product.

PREPARATION: A compound shown by the formula II is reacted with a compound shown by the formula III to give a compound shown by the formula IV, which is neutralized with an alkali shown by the formula MOH (M is Li, Na, K, or NH₄) to give a compound shown by the formula V. Then, a compound shown by the formula VI is reacted with a compound shown by the formula VII in the presence of an amine to give a compound shown by the formula VIII, which is reacted with a compound shown by the formula V to give a compound shown by the formula I.



⑫ 公開特許公報(A)

昭61-50944

⑪ Int. Cl.

C 07 C 69/83
69/96

識別記号

庁内整理番号

7055-4H
7055-4H

⑬ 公開 昭和61年(1986)3月13日

審査請求 有 発明の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 新規臭素化フタル酸アリルエステル化合物

⑮ 特 願 昭59-173791

⑯ 出 願 昭59(1984)8月20日

⑰ 発 明 者 内 田 欣 吾 池田市神田4-12-16

⑱ 発 明 者 永 田 章 大阪府豊能郡豊能町東ときわ台4-6-13

⑲ 発 明 者 伊 与 田 惇 池田市緑丘1-7-10

⑳ 出 願 人 工業技術院長

㉑ 指定代理人 工業技術院 大阪工業技術試験所長

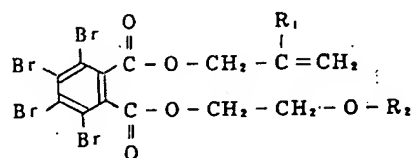
明 細 書

1. 発明の名称

新規臭素化フタル酸アリルエステル化合物

2. 特許請求の範囲

下記一般式で示される新規臭素化フタル酸アリルエステル化合物。



ただし、式中 R₁ は水素原子またはメチル基であり、R₂ はアクリロイル基、メタクリロイル基またはアリルオキシカルボニル基である。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の技術分野〕

本発明は新規な臭素化フタル酸アリルエステル化合物に関する。

〔従来技術〕

従来、プラスチックレンズは、成形が容易で

軽い等の特徴を生かして光学用製品に広く使用されている。

そして、かかるプラスチックレンズの材料としては、ポリメタクリル酸メチルや、ポリカーボネートまたはジエチレングリコールビスアリルカーボネート(CR-39)などが一般に使用されている。

しかしながら、線状高分子で熱可塑性樹脂であるポリメタクリル酸メチルやポリカーボネートは、量産的には優れているが、ガラスに比べて切削、成形等の加工性の点で劣る欠点があった。

また網状高分子であるCR-39も、屈折率が1.49～1.50と比較的低いために、レンズとして用いると、中心厚、コバ厚が大きくなりがちになる問題点があった。

そこで本発明者らは、寸法安定性に優れたジアリルフタレート樹脂に着目し、重合体の屈折率を高めるために、このモノマーであるジアリルフタレートのベンゼン環を臭素で置換し、か

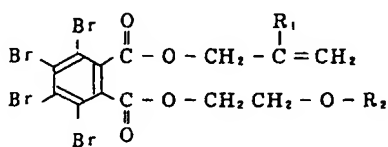
つモノマーの融点を下げて重合の操作性を改善するために、動き易いエチレングリコール鎖を導入すると共に、非対称混合エステル化して新規化合物である臭素化フタル酸エステル化合物を合成し、本発明を完成した。

(発明の目的)

本発明の目的は、新規な臭素化フタル酸アリルエステル化合物を提供することにある。

(発明の構成)

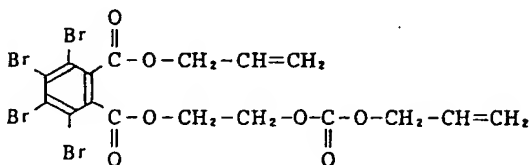
上記目的を達成する本発明の新規臭素化フタル酸アリルエステル化合物は、下記一般式で示される。



ただし、式中 R_1 は水素原子またはメチル基であり、 R_2 はアクリロイル基、メタクリロイル基またはアリルオキシカルボニル基である。

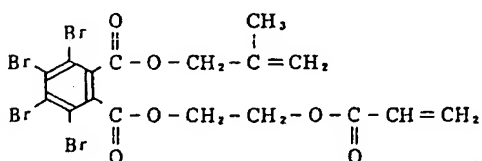
(3) 3, 4, 5, 6-テトラブロモフタル酸

アリル, 2-アリルオキシカルボニルオキシエチルエステル



(4) 3, 4, 5, 6-テトラブロモフタル酸

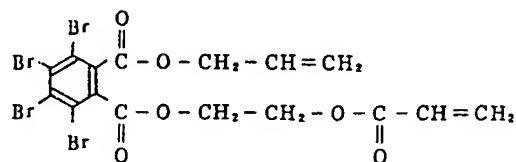
2-メチル-2-プロペニル, 2-アクリロイルオキシエチルエステル



本発明の新規臭素化フタル酸アリルエステル化合物としては、例えば下記化合物番号で示すものが挙げられる。

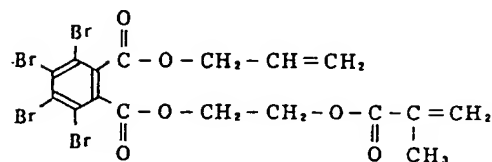
(1) 3, 4, 5, 6-テトラブロモフタル酸

アリル, 2-アクリロイルオキシエチルエステル



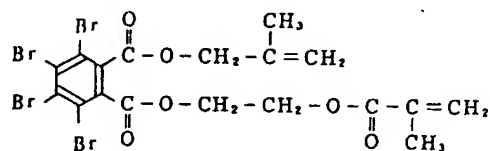
(2) 3, 4, 5, 6-テトラブロモフタル酸

アリル, 2-メタクリロイルオキシエチルエステル



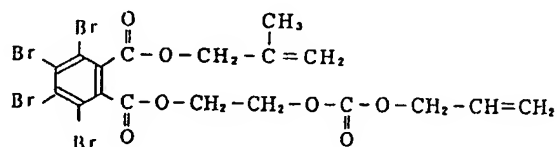
(5) 3, 4, 5, 6-テトラブロモフタル酸

2-メチル-2-プロペニル, 2-メタクリロイルオキシエチルエステル



(6) 3, 4, 5, 6-テトラブロモフタル酸

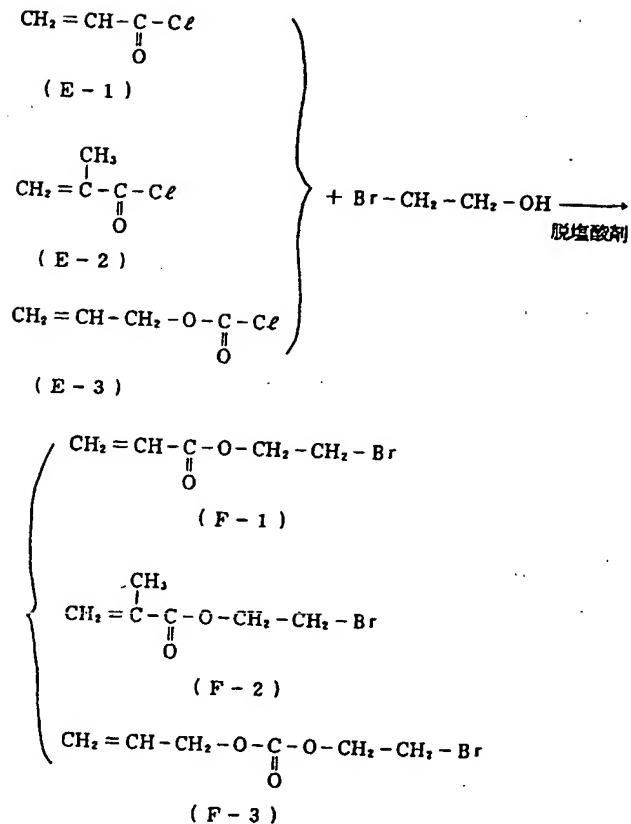
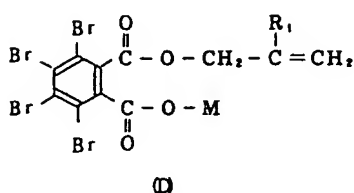
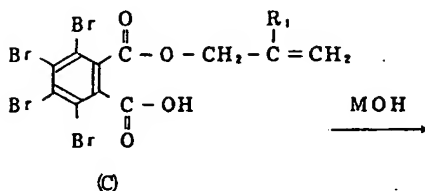
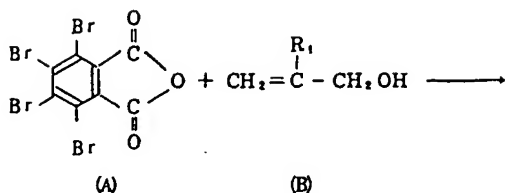
2-メチル-2-プロペニル, 2-アリルオキシカルボニルオキシエチルエステル



かかる本発明の新規臭素化フタル酸アリルエステル化合物は下記反応式で示すようにして製造される。

すなわち、市販の 3, 4, 5, 6-テトラブロモフタル酸無水物(A)を R_1 置換アリルアルコール(B)と反応させて、テトラブロモフタル酸 R_1 置換ア

リルハーフエステル(C)を製造する。



ここで(B)、(C)において、R₁は水素原子またはメチル基である。

ハーフエステル(C)がさらにエステル化されてジエステルとなる反応は遅いので、ハーフエステル(C)を高収率で得ることができる。

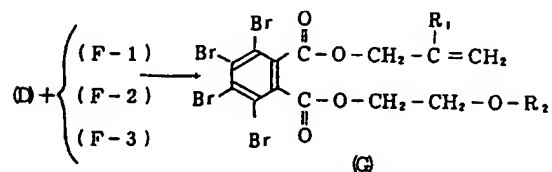
次に、ハーフエステル(C)をアルカリMOHで中和して、エステル塩(D)に変換する。

ただし、MOHおよびエステル塩(D)において、MはLi、Na、KまたはNH₄であり、好ましくはKである。

一方、アクリル酸クロリド(E-1)、メタクリル酸クロリド(E-2)、または塩化ギ酸アリル(E-3)とエチレンブロミドリンを、脱塩酸剤としてのアミンの存在下に反応させて、対応する臭素末端エステル類(F-1、F-2、F-3)を製造する。

なお脱塩酸剤としては、トリエチルアミンまたはピリジン等が用いられる。

このようにして得られた臭素末端エステル類(F-1、F-2、F-3)を、前記ハーフエステル塩(D)と反応させると、本発明の非対称の新規臭素化フタル酸アリルエステル化合物(G)が製造される。



なお、(G)においてR₁は前記のとおりであり、R₂はアクリロイル基、メタクリロイル基、またはアリルオキシカルボニル基である。

ハーフエステル塩(D)と臭素末端エステル類(F-1、F-2、F-3)の反応溶媒には、好ましくはジメチルスルホキシドなどのような極性非プロトン性溶媒が用いられる。

かかる本発明の新規臭素化フタル酸アリルエ

エステル化合物(C)は、四つの臭素原子を有しているにもかかわらず、室温で無色の液体や低融点化合物であるので、型に注入したり、共重合剤と混合するのに都合が良く、また低温から重合を始められるので、それだけ重合体製品に歪を残さない利点がある。

しかもかかる重合体は無色透明であり、1.59～1.61の高屈折率と、4H程度の鉛筆硬度を有する。

したがって、本発明の新規臭素化フタル酸アリルエステル化合物は、レンズ、プリズム、光導波路、各種光学素子の材料として有用な光学用高屈折率プラスチックの製造原料として好適である。

なお、本発明の臭素化フタル酸アリルエステル化合物の単独重合または共重合剤との共重合は、通常のラジカル重合開始剤、たとえばベンゾイルオキシドなどを用いて行なわれ、共重合剤としてはメタクリル酸エステル類、アクリル酸エステル類や、ジアリルフタレートなどのア

リルエステル類などが用いられる。

〔発明の効果〕

以上述べたように、本発明にかかる臭素化フタル酸アリルエステル化合物は、いずれも新規化合物であり、後述する如く元素分析、特性赤外線吸収およびNMR測定値から同定することができる。しかもかかる新規化合物は、室温で無色透明な液体または低融点物質であり、ラジカル重合開始剤の存在下に加熱するだけで、容易に無色透明なホモポリマー、またはアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類等との共重合体を与える。

かかる重合体は高屈折率を有しており、光学用プラスチック材料として有用である。

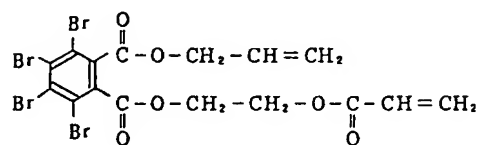
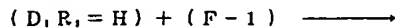
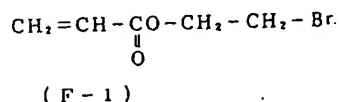
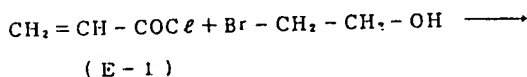
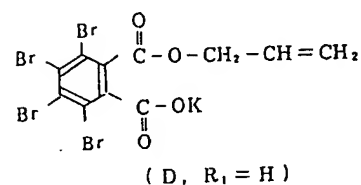
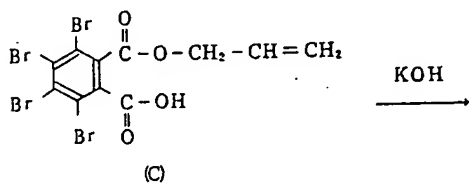
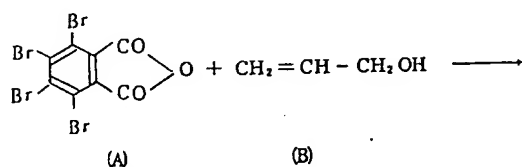
以下、本発明の実施例を述べる。

〔実施例〕

実施例 1

化合物(I)の製造

下記反応式に示す方法に従って、化合物番号(I)の化合物を製造した。



化合物(I)

すなわち、3,4,5,6-テトラブロモフタル酸無水物(A) 30 g (64.7 ミリモル)をアリルアルコール(B, R₁ = H) 130 ml中に加え、攪拌しながら80℃に加熱し、徐々に溶解させた。溶解後、更に2時間、80℃に保つた後に、60℃まで冷却し、KOH 4.5 g (68.8 ミリモル)を加えて中和し、冷却した。

その後、更に60℃で2時間攪拌を続けた後、余剰のアリルアルコールを減圧下に留去し、残渣を少量のエタノールで洗浄し、乾燥して3,4,5,6-テトラブロモフタル酸カリウム、2-ブロベニル(D, R₁ = H) 33.4 g (59.6 ミリモル)を得た。収率87%であつた。

このものは、 250°C 以上の融点を有し、IRで 1710 cm^{-1} (エステル型カルボニル)、 1605 cm^{-1} (塩型カルボニル)の特性吸収を示した。

次に、この化合物(D)と反応させる化合物(F-1)を製造した。

この製造に使用するアクリル酸クロリド(E-1)は使用直前に市販品を蒸留したものを用い、エチレンブromヒドリン、トリエチルアミン(脱塩酸剤)は、市販品をそれぞれ乾燥後蒸留して使用した。

温度計、凝縮冷却器、滴下漏斗、攪拌器を備えた300 ml四つ口フラスコに、前記のエチレンブromヒドリン15 g (120ミリモル)、トリエチルアミン15 g (149ミリモル)を乾燥ベンゼン100 mlに溶解して入れておく。

これを氷水 5°C 以下に保ち、滴下漏斗から前記アクリル酸クロリド13.4 gを乾燥ベンゼン50 mlに溶かした溶液を約1時間かけて滴下した。

滴下終了後、1時間そのまま放置し、その後、4～5時間室温で攪拌を続けた。

水溶液100 mlで1回抽出してアルカリ液に可溶性成分を除去した後、更にエーテル液を水洗し、次いで無水硫酸マグネシウムで乾燥し、エーテルを留去した。

残った油状物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離精製し、収率40%で化合物(I)を得た。

この化合物(I)は、無色透明な液体であつた。

元素分析およびスペクトルデータを第1表に示す。

(本頁以下余白)

生じたトリエチルアミン塩酸塩の沈澱を分別後、沈澱を100 mlのベンゼンで洗い、母液と洗液を合体し、これを0.5 N塩酸水溶液100 mlで3回、続いて0.5 N水酸化カリウム水溶液100 ml、更に純水100 mlで夫々2回ずつ洗った後に、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。

このベンゼン溶液を濃縮し、濃縮液を減圧蒸留して、2 mm Hg, 25°C で2-ブromエチルアクリレート(F-1)の14.8 g (収率69%)を得た。

次に先に合成した3, 4, 5, 6-テトラブromフタル酸カリウム、2-ブromベニル(D, R₁ = H)の11.2 g (20ミリモル)と、2-ブromエチルアクリレート(F-1)3.7 g (21ミリモル)を、モレキュラーシーブで乾燥したDMSO 100 mlの入ったフラスコ中に加え、 $40\sim 50^{\circ}\text{C}$ で12時間、加熱、攪拌すると、化合物(D)は溶解して淡黄色の透明液体になつた。

この透明液を、500 mlの0.5 N塩酸水溶液中に加え、次いで150 mlのエーテルで3回抽出した。

エーテル抽出液を合併し、0.5 N苛性カリウム

| 化合物 番 号 | 構 造 式 | 元 素 分 析 | | 形 状, 収 率 (%) | 特 性 索 外 吸 收 (cm ⁻¹) | ¹³ C-NMR δ (CDCl ₃) ppm |
|------------|-------|---------------------|---------------------|---------------------------|----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | | 計 算 値 | 分 析 値 | | | |
| (1) | | C: 31.00 H: 1.95 | C: 31.02 H: 1.64 | 無色透明 液 体, 40 | COO 構造 1730 C=C 構造 1635 1618, 984, 970 938, 810 | a 119.8, b 130.7, c 67.3 d 164.1, e 134.9, f 122.7 g 132.5, h 132.4, i 123.0 j 134.9, k 164.4, l 64.2 m 61.6, n 165.7, o 127.8 p 131.6 |
| (2) | | C: 32.21 H: 2.23 | C: 32.17 H: 2.16 | 無色透明 液 体, 68 | COO 構造 1750 1725 C=C 構造 1638 943, 810 | a 119.7, b 130.7, c 67.3 d 164.0, e 134.9, f 122.6 g 132.3, h 132.4, i 122.9 j 134.9, k 164.3, l 64.3 m 61.8, n 166.6, o 135.7 p 126.3, q 18.2 |
| (3) | | C: 31.42 H: 2.17 | C: 31.19 H: 1.98 | 白色結晶 融点 67~68°C, 32 | COO 構造 1745 C=C 構造 1649 990, 942, 915 | a 119.7, b 130.8, c 67.4 d 164.0, e 134.9, f 122.7 g 132.4, h 132.5, i 122.9 j 134.7, k 164.3, l 64.8 m 64.0, n 154.6, o 68.7 p 131.3, q 119.0 |

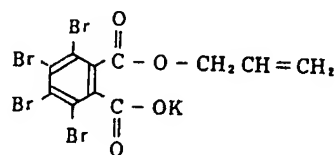
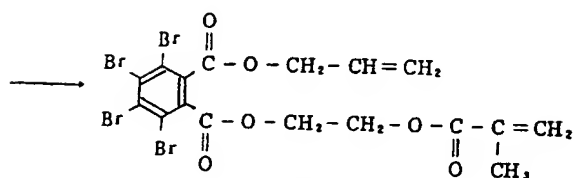
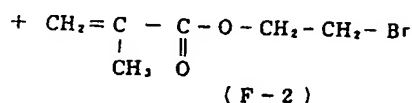
第 1 表 (続)

| | | | | | | |
|-----|--|---------------------|---------------------|---------------------------|----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (4) | | C: 32.21 H: 2.23 | C: 32.20 H: 2.01 | 無色透明 液 体, 50 | COO 構造 1730 C=C 構造 1655 1634, 1619, 983 938, 915, 810 | a 114.9, b 138.6, c 70.2 d 164.2, e 135.0, f 122.7 g 132.4, h 132.5, i 122.9 j 134.8, k 164.4, l 64.2 m 61.6, n 165.7, o 127.8 p 131.7, q 19.7 |
| (5) | | C: 33.37 H: 2.49 | C: 33.09 H: 2.33 | 無色透明 液 体, 47 | COO 構造 1745 1720 C=C 構造 1632 920, 810 | a 114.8, b 138.6, c 70.2 d 164.2, e 135.0, f 122.7 g 132.3, h 132.5, i 122.9 j 134.9, k 164.5, l 64.4 m 61.8, n 166.8, o 135.9 p 126.4, q 19.7, r 18.3 |
| (6) | | C: 32.56 H: 2.43 | C: 32.61 H: 2.15 | 白色結晶 融点 78~79°C, 42 | COO 構造 1747 C=C 構造 1649 1655, 988, 938 915 | a 114.8, b 138.7, c 70.2 d 164.3, e 135.2, f 122.8 g 132.4, h 132.5, i 122.9 j 134.8, k 164.2, l 64.9 m 64.1, n 154.6, o 68.7 p 131.4, q 119.0, r 19.6 |

実施例 2

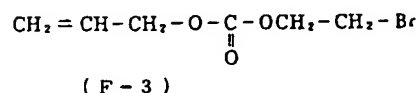
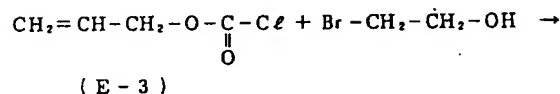
化合物(2)および化合物(3)の製造

実施例 1 において得られた化合物 (D, R₁ = H) と、2-ブロモエチルメタクリレート (F-2) を反応させて、化合物(2)を製造した。

(D, R₁ = H)

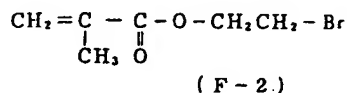
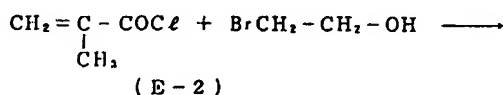
化合物(2)

同様に、エチレンブロモヒドリン 19.3 g (154 ミリモル) と、塩化ギ酸アリル (E-3) 21.4 g (178 ミリモル) をピリジン 15.2 g (192 ミリモル) の存在下に反応させて、2-ブロモエチルオキシギ酸アリル (F-3) を得た。収量 23.2 g, 収率 72 % であった。



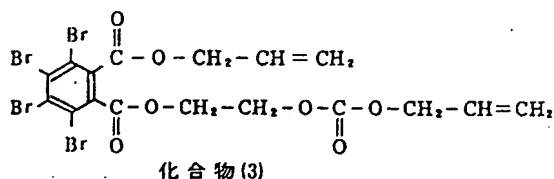
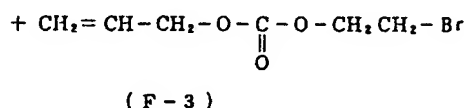
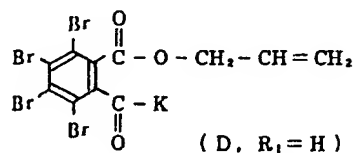
この化合物 (F-3) の 10 g (47.8 ミリモル) と、化合物(D)の 21 g (37.5 ミリモル) を反応させて化合物(3)を収量 7.7 g, 収率 32 % で得た。物性を第 1 表に示す。

2-ブロモエチルメタクリレート (F-2) は、エチレンブロモヒドリン 25.0 g (200 ミリモル) とメタクリル酸クロリド (E-2) 21.5 g (238 ミリモル) を、脱塩酸剤のトリエチルアミン 25 g (248 ミリモル) の存在下に、実施例 1 と同様に反応させて製造した。



化合物 (F-2) の収量は 29.3 g, 収率は 76 % であった。

次に化合物 (D, R₁ = H) の 14.5 g (25.8 ミリモル) と、2-ブロモエチルメタクリレート (F-2) の 6.2 g (32.1 ミリモル) を実施例 1 と同様に反応させて化合物(2)を収率 68 % で得た。この化合物(2)の性状を第 1 表に示す。

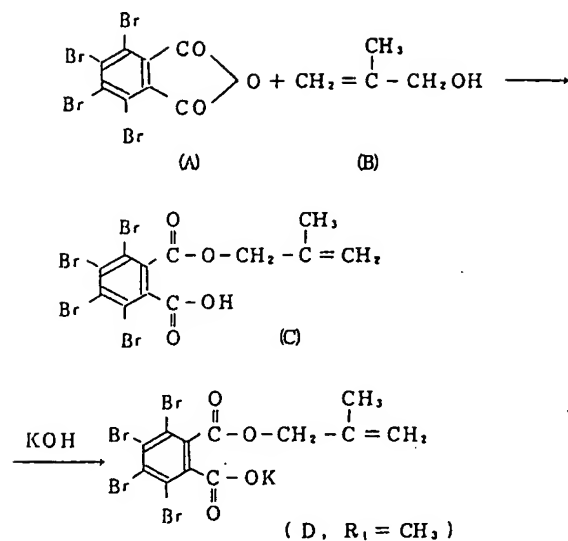


実施例 3

化合物(4), (5)および(6)の製造

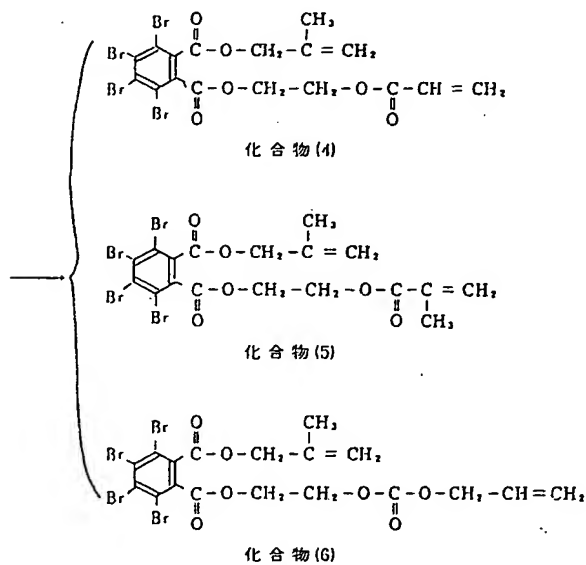
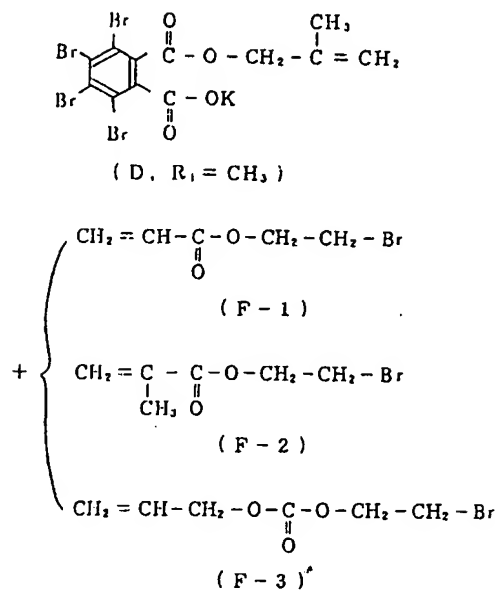
3, 4, 5, 6-テトラブロモフタル酸無水物(A) 40 g (86 ミリモル), メタリルアルコール(B) 200 ml, および KOH 6 g (107 ミリモル) を用い、実施例 1 と同様に 3, 4, 5, 6-テトラブロモフタル酸カリウム, 2-メチル-2-プロペニル (D, R₁ = CH₃) の 44.2 g, (77 ミリモル)

ル)を得た。収率89%であつた。



この化合物(D, R₁ = CH₃)に、実施例1において得られた化合物(F-1)、実施例2において得られた化合物(F-2)または(F-3)を実施例1と同様に、下記第2表に示す量で反応させて化合物(4)、(5)および(6)を製造した。これら化

合物(4)、(5)および(6)の物性を第1表に示す。



第 2 表

| 化合物(D) R ₁ = CH ₃ | 化合物 (F-1) | 化合物 (F-2) | 化合物 (F-3) | 新規化合物 収量(g) |
|--------------------------------------------|-----------------|-------------------|--------------------|----------------|
| 12.5 g 21.8ミリモル | 5 g 27.9ミリモル | | | (4) 6.9 |
| 22.0 g 38.3ミリモル | | 8.8 g 45.6ミリモル | | (5) 11.6 |
| 15.0 g 26.1ミリモル | | | 11.0 g 52.6ミリモル | (6) 7.3 |